

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-349389

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01S 5/028
H01S 3/08

(21)Application number : 11-154611

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1999

(72)Inventor : MIZUYOSHI AKIRA

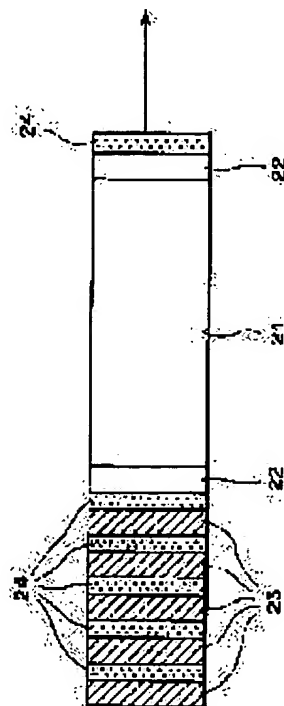
(54) LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent reduction of light output for stabilizing, and to increase reliability by forming a layer formed at the outermost side of a coat film on the light transmission end face of an optic member to a mixed material such as TiO₂.

SOLUTION: A TiO₂ film 24 with appropriate thickness is deposited on an Al₂O₃ film 22 by the electron beam or a reactive electron beam deposition method. The Al₂O₃ film 22 is deposited by at least 1/2 wavelength film thickness, thus preventing defect or transformation from being generated in the crystal of the end face of a semiconductor laser by strain being generated in the TiO₂ film 24. Also, the TiO₂ film 24 is deposited by at least 1/4 wavelength film thickness, thus obtaining light

catalyst effect by light absorption in the TiO₂ film 24. When a certain foreign objects adheres onto the end face of a semiconductor laser element, the foreign object absorbs light by itself, the deposition speed of the foreign object is increased, and an element may be rapidly deteriorated. However, the TiO₂ or the like is set to an outermost coat film, thus preventing deterioration.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-349389
(P2000-349389A)

(43)公開日 平成12年12月15日(2000.12.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 0 1 S	5/028	H 0 1 S	6 1 8
	3/08		5 F 0 7 2
			5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-154611

(22)出願日 平成11年6月2日(1999.6.2)

(71)出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 水由 明

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富
士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073184

弁理士 柳田 征史 (外1名)

Fターム(参考) 5F072 AB02 AB13 JJ02 JJ05 KK12

PP07 QQ02 TT15

5F073 AA83 BA09 CB20 DA33 EA28

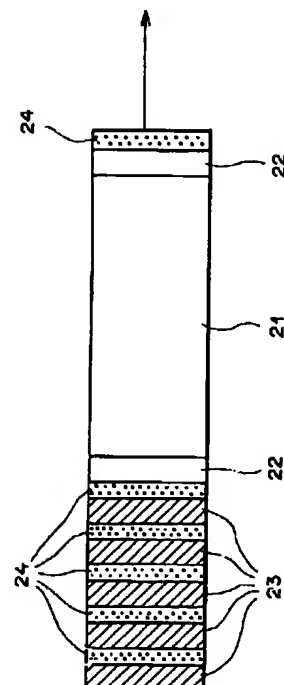
FA25

(54)【発明の名称】 発光装置

(57)【要約】

【課題】 パッケージに密封された発光装置において、
パッケージ内の汚染物質による出力低下を防止して安定
な光出力を得、信頼性を向上させる。

【解決手段】 1つ以上の光学部材がパッケージ内に密
封されてなる発光装置において、光学部材の少なくとも
1つ以上の光通過端面に形成されるコート膜の最も外側
に形成される膜をT i O₂膜24とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つ以上の光学部材がパッケージ内に密封されてなる発光装置において、前記光学部材の少なくとも1つ以上の光通過端面に形成された1つ以上の層からなるコート膜の最も外側に形成された層が、 TiO_2 、 TiO_2 と AlO_2 の混合材料、および TiO_2 と SiO_2 の混合材料のいずれか一つからなることを特徴とする発光装置。

【請求項2】 前記最も外側に形成された層に、 Ru 、 Co および Cu のいずれか一つ以上が添加されていることを特徴とする請求項1記載の発光装置。

【請求項3】 前記最も外側に形成された層の光学膜厚が、 $1/4$ 波長以上であることを特徴とする請求項1または2記載の発光装置。

【請求項4】 前記最も外側に形成された層が、酸素を含む雰囲気中で形成されたものであることを特徴とする請求項3記載の発光装置。

【請求項5】 前記最も外側に形成された層が、 $100^\circ C$ 以上で形成されたものであることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の発光装置。

【請求項6】 前記最も外側に形成された層が、電子ビーム蒸着法、反応性電子ビーム蒸着法、反応性イオンアシスト電子ビーム蒸着法、反応性スパッタリング法およびECRスパッタリング法のいずれか一つの方法により形成されていることを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載の発光装置。

【請求項7】 前記光通過端面における光密度が $0.5 MW/cm^2$ 以上であることを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光装置に関し、特に、発光装置を構成する光学部材の端面にコート膜が形成されており、実装パッケージに密封された発光装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、印刷機器、画像処理装置等の光源としての半導体レーザ装置および波長変換装置をはじめ、様々な用途の発光装置が知られているが、このような発光装置は、光出力や発振波長の安定化のために、通常、ベルチェ素子等により温度制御が行われており、また、使用される環境での塵芥による影響や温度変化による結露を防止するために、金属製のケース等に乾燥空気や乾燥窒素により封止されるのが一般的である。例えば、発振波長 $809 nm$ 帯で、光出力 $1 W$ のベルチェ素子内蔵型半導体レーザ装置があるが、この装置は、ケース内に、半導体レーザ素子と、半導体レーザを接着するヘッダーと、ベルチェ素子と、ヘッダーとベルチェ素子との間に使用する熱伝導性のよい基準板とが内蔵されている。さらに、このケースは、光取出し用の窓付き金属

ふたが、パラレルシーム溶接により溶接される。

【0003】これらの部品を組み立てる際、半導体レーザ素子とヘッダーの間では、例えば金錫、錫鉛、またはインジウム錫等の合金ハンダまたは、錫あるいはインジウムなどのハンダが使用される。また、このハンダ付けの際、ハンダ表面の酸化等によって固着したい面でのハンダの濡れ性が低下することを回避するために、例えばフラックス等の有機物を含む材料を使用することがある。後でこのフラックスは有機溶剤などで洗浄し取り除くが、パッケージ内の表面積が大きい場合、あるいは光学素子の微細な隙間にフラックスが入り込んだ場合は取り除くことが非常に難しい。また、ハンダ接着方法は、ヘッダーと熱伝導性基準板の間にも使用され、フラックスを使用する頻度も通常でも数回あるので、パッケージ内の汚染の可能性が高くなる。

【0004】また、このような半導体レーザ装置は、光出力や発振波長を安定にするために温度調節されているが、そのための素子温度を測定するサーミスタがヘッダーに固定され内蔵されるのが一般的である。しかし、このサーミスタをヘッダーに固定するためには、シリコン系などの熱伝導性接着剤が使用されており、これらの接着剤にはシロキサンあるいは軟化剤などの有機物を含むため、これらによる汚染が生じることがある。

【0005】さらに、ベルチェ素子とパッケージの接着あるいはベルチェ素子と熱伝導性基準板との接着には、例えば銀ペーストなどを用いることがあるが、後でこの銀ペーストに含まれるフィラーを $100 \sim 150^\circ C$ の適当なガス出しベーキングにより取り除くが、脱ガスしきれずに内部に吸着して残る場合がある。

【0006】上記のように、装置内の汚染源は、部品を組み立てる際の、部材の固定を行ったり、電気的な導通を形成したり、熱伝導を確保するために必然的に行う、いわゆる接着工程によるものだけではなく、使用する部材そのものに付着していてパッケージ内に持ち込まれる場合もある。このような状態のまま、パッケージを乾燥窒素あるいは乾燥空気中で密封した場合に、内在するこれらの汚染物質が、光学部材の表面に堆積し、光路を遮り、光量低下などの問題を引き起こす。この現象は、とりわけ光強度の光密度の高い部分で起きやすい。

【0007】これらのレーザ装置の連続発振時の発光強度の光密度は、低出力時は、およそ $0.5 MW/cm^2$ （光出力およそ $150 mW$ で、光スポット径がおよそ縦 $1 \mu m$ 、横 $30 \mu m$ の時）であり、高出力時では、およそ $2 MW/cm^2$ （光出力およそ $6 W$ で、光スポット径がおよそ縦 $1 \mu m$ 、横 $300 \mu m$ の時）となり、光密度が高くなるに従い、光出射端近傍で汚染物質の堆積が増加することとなる。そこで、レーザ装置を一定電流で連続動作させながら、光強度の経時変化を観察してみると、光強度の低下の程度は、時間の経過と共に徐々に加速されることが判った。これは、光出射端面に何らかの

異物が付着すると、その異物自身が光を吸収し、さらにこれら異物自身がその堆積速度を速めるためと考えられる。このことからレーザ装置内の汚染物質はレーザ装置の経時信頼性を保証する上で非常に大きな問題であった。

【0008】また、半導体レーザ素子を励起光源に用いて、YAGあるいはYVO₄などのレーザ光学結晶を励起し、赤外光を得て、その赤外光を例えばKTPなどの波長変換素子に入射して半分の波長の光を得る構成の波長変換装置の場合には、上述した異物の堆積速度が特に速くなることがある。これは、光の波長が短くなること、つまり1個あたりのフォトン光のエネルギーが増加することに起因しており、この装置のより低い光パワー密度においても異物の堆積などが生じる。このため、とくにイントラキャビティ方式の第2次高調波発生装置においては、密封した場合の光路上の光学部材表面での異物による汚染は、信頼性確保の上で重大な問題であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の発光装置あるいは波長変換装置では、パッケージに密封した場合、発光部の端面や光学部材の光透過部分に、実装の際のフラックスや導電性ペーストや接着剤などの有機物の残留物が異物となって堆積し、徐々に光出力が低下したり、ついには停止したりする問題があった。

【0010】本発明は上記事情に鑑みて、密封された発光装置内に残留する有機物等が光出力を低下することを防止し、光出力の安定した信頼性の高い発光装置を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の発光装置は、1つ以上の光学部材がパッケージ内に密封されてなる発光装置において、前記光学部材少なくとも1つ以上の光通過端面に形成された1つ以上の層からなるコート膜の最も外側に形成された層が、TiO₂、TiO₂とAlO₂の混合材料、およびTiO₂とSiO₂の混合材料のいずれか一つからなることを特徴とするものである。

【0012】最も外側に形成された層は、Ru、CoおよびCuのいずれか一つ以上が添加されているものでもよい。

【0013】また、最も外側に形成された層の光学膜厚は、1/4波長以上であることが望ましい。また、このとき、最も外側に形成された層は、酸素を含む雰囲気中で形成されたものであってもよい。

【0014】また、最も外側に形成された層は、100℃以上で形成されたものであることが望ましい。また、最も外側に形成された層は、電子ビーム蒸着法、反応性電子ビーム蒸着法、反応性イオンアシスト電子ビーム蒸着法、反応性スパッタリング法およびECRスパッタリング法のいずれか一つの方法により形成されている

ことが望ましい。

【0015】また、上記記載による本発明は、光通過端面における光密度が0.5 MW/cm²以上の発光装置において使用することはより効果的である。

【0016】

【発明の効果】本発明の発光装置によれば、1つ以上の光学部材がパッケージ内に密封されてなる発光装置において、光学部材の少なくとも1つ以上の端面に形成された1つ以上の層からなるコート膜の最も外側に形成された層が、TiO₂、TiO₂とAlO₂の混合材料、およびTiO₂とSiO₂の混合材料のいずれか一つにより形成されているため、TiO₂の表面で起こる酸化還元反応により、密封容器内の有機物等の不純物を分解できるので、光出射端面に不純物が付着して出力を低下させるのを回避できるため、安定した光出力を得ることができる。

【0017】また、最も外側に形成された層に、Ru、Co、Cuのいずれか一つ以上が添加されていることにより、TiO₂膜の吸収の少ない紫外から紫外より長波長側の光を吸収できるので、特に、紫外領域の光が吸収されて欲しいような、例えば赤色発光領域を有する発光装置等に、波長選択性を持たせることができる。

【0018】また、最も外側に形成された層の光学膜厚を1/4波長以上とすることにより、TiO₂の光触媒効果がより大きいため、汚染物質の分解をより効果的に行うことができる。また、光学膜厚を1/4波長以上とすることにより、酸化雰囲気中で形成されるTiO₂のような屈折率が変動しやすい膜の場合は、万一屈折率の変動があっても、光出射面の反射率の変動が少ないという利点がある。

【0019】また、最も外側に形成された層が、100℃以上の温度で形成されたものであることによりTiO₂のいくつかの結晶系のうち、光触媒効果の一番大きいアナターゼ（鋭錐石）結晶系を多く含むため、より効果的に装置内の汚染物質を除去できる。

【0020】また、光通過端面における光密度が0.5 MW/cm²以上の発光装置は、光通過端面での汚染物質の堆積速度が速いため、このような発光装置に本発明によるコート膜を適応することは効果的である。

【0021】また、これまで、装置内の汚染物質を分解するためにパッケージ内に酸化性のガスを封入しており、このため、キャップを取り付ける際のシーム溶接時に、溶接箇所が変色したり、不安定になりリークが発生することがあったが、TiO₂の酸化還元反応により、例えば汚染物質の有機物は酸化されて、二酸化炭素と水に分解され、この水がTiO₂表面で活性酸素の発生源として作用するので、密封する際にあえて酸化性のガスを封入する必要がなく、乾燥窒素で行うことができ、安定な溶接を歩留まり良く行うことができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を用いて詳細に説明する。

【0023】図1は本発明の第1の実施の形態による発振波長808nm帯の半導体レーザ装置の実装図を示す。ここでは半導体レーザ素子15を構成する半導体層の作成過程は省略し、その後のコート膜作成過程から説明する。

【0024】本実施の形態による半導体レーザ装置は、ケース11内に半導体レーザ素子15と、半導体レーザ素子15がボンディングされたヘッダー14と、ヘッダー14とペルチェ12の間に配された熱伝導性基板13と、ケース11を気密封止するための光取出し用窓17を備えたキャップ16とからなるものである。

【0025】本実施の形態による半導体レーザ装置は、固体レーザ励起用として主に用いられているものであり、高い光出力が望まれるために、光を取出して使う側つまり光出射端面の反射率を下げ、反対側の端面（いわゆる後端面）の反射率を上げる、非対称端面コートが施されている。この反射率は光出射端側は、およそ4%から30%程度、後端は80%から90%以上となるように形成される。

【0026】図2にこの半導体レーザ素子15の側面図を示す。

【0027】図2に示すように、半導体レーザ素子15の光出射端面には誘電体膜を所望の厚さに成膜することにより、上記4%～30%程度の所望の反射率に制御している。ここではアルミナ (Al_2O_3) をこの材料中での1/4波長厚から1/2波長厚に制御して実現されている。

【0028】半導体レーザ素子15の端面の第1層、つまり半導体層21との界面にはアルミナを用いるのが一般的であり、これは半導体レーザ素子を構成するGaAsやInP結晶と熱膨張係数の差が小さいこと、また、電子ビーム蒸着法やRFスパッタリング、ECRスパッタリングなどにより容易に緻密で発振波長領域で吸収の少ない光学特性の良い膜が得られるためである。

【0029】次に、 Al_2O_3 膜22の上に、 TiO_2 膜24を電子ビーム蒸着法や、反応性電子ビーム蒸着、反応性イオンアシスト電子ビーム蒸着法やRFスパッタリング、ECRスパッタリングなどにより、適当な厚さで蒸着する。この時の制御可能な反射率は0.2%程度から50数%までである。

【0030】図3に、この光出射端面での反射率の、 Al_2O_3 膜22が1/4波長膜厚以下のときの TiO_2 膜24に対する依存性を計算した結果を示す。横軸は TiO_2 膜24の808nm帯波長における TiO_2 膜24中での膜厚を波長厚として示す。縦軸は808nm帯半導体レーザ素子の光出射端面における反射率を示す。

【0031】図3から、例えば、光出射面の反射率を30%にするときには、 Al_2O_3 膜22を0.25波長厚、

TiO_2 膜24を0.4波長膜厚にすることによって作成することが可能である。さらに、 TiO_2 膜24の光触媒反応の効果を大きくするためには、より膜厚の厚い方がよく、また、半導体レーザ素子15の端面にとっては、 TiO_2 膜24の持つ歪みや熱膨張係数の違いにより生じる歪みの影響を抑えるためには、なるべく薄く方がよい。 TiO_2 膜24からの歪みを半導体レーザ端面に与える影響を小さくするためには、 Al_2O_3 膜22の厚さを厚くすることも効果的である。

【0032】また、先に述べた30%成膜例では、 TiO_2 膜24の厚さあるいは、屈折率の変化にたいして敏感に反射率が変化するため、歩留まりよく安定に製造する上では好ましくない。特に、 TiO_2 膜24は、酸素を混入した雰囲気中で、例えば、イオンアシスト電子ビーム蒸着法によって成膜されるが、屈折率に変化しやすい。これらのことを考え合わせた上で、より好ましい条件例を次に述べる。

【0033】そこで、 Al_2O_3 膜22が1/2波長膜厚より厚い場合の、光出射面の反射率の TiO_2 膜厚に対する依存性について計算した結果を図4に示す。 Al_2O_3 膜22の厚さが0.45波長の場合、 TiO_2 膜24の厚さが、図では TiO_2 膜厚は0.5までしか記載されていないが、およそ0.52波長の場合に、 TiO_2 膜24の厚さあるいは屈折率の変化に対して反射率の変化を小さくすることができる。従って、 Al_2O_3 膜22を1/2波長膜厚以上つけることにより、 TiO_2 膜24で生じる歪みにより半導体レーザ端面の結晶に欠陥あるいは転位が生じることを防ぎ、また TiO_2 膜24を1/4波長膜厚以上堆積することにより、 TiO_2 膜24での光吸収による光触媒効果を得ることができる。

【0034】この TiO_2 膜による効果は一般的に知られているように、 TiO_2 表面での酸化還元反応により、種々の活性酸素が生成し、これらが反応中間体として作用して、表面に吸着した種々の分子を酸化または還元すると考えられている。例えば、有機物の汚れは酸化され、二酸化炭素と水に分解されるものと考えられ、この水は TiO_2 膜表面での活性酸素の発生源としても作用する。このことはパッケージを密封する際の雰囲気中に、例えば空気のように酸素などのような酸化性ガスを含んでいる必要はなく乾燥窒素やその他の不活性ガスで密封することが可能であることを示している。

【0035】また、 TiO_2 膜表面になにも堆積していないときには、 TiO_2 膜での光吸収は小さいが、いったん堆積物が付くと光吸収が増大してしまう。このとき、 TiO_2 膜は効果的に膜表面で酸化還元反応が起こる。従って、これまで半導体レーザ素子端面に何らかの異物が付着すると、その異物自身が光を吸収し、さらにこれらの異物の堆積速度を速めることにより急速に素子が劣化するということがあったが、 TiO_2 等の膜を最も外側のコート膜としてつけることにより、この劣化を

防止することできる。

【0036】次に本発明の第2の実施の形態による半導体レーザ励起固体レーザ装置について説明する。

【0037】図5にイントラキャビティ方式による第2次高調波を発生する半導体レーザ励起固体レーザ装置を示す。

【0038】本実施の形態による固体レーザ装置は、励起光であるレーザビーム50を発する半導体レーザ素子51と、発散光であるレーザビーム50を集光する集光レンズ52と、レーザビーム50により励起されレーザ発振するYAG結晶53と、このYAG結晶53の前方側つまり半導体レーザ51と反対側に配された凹面ミラー56と、YAG結晶53と凹面ミラー56との間には、YAG結晶53側から順に、エタロン54、波長変換素子55を備えるものであり、これらの光学部材はパッケージに密封されている。

【0039】YAG結晶53は、入射したレーザビーム50によって励起され、変換光57を発する。YAG結晶53の入射端面53aには、変換光57の光は良好に反射させ、励起用レーザビーム50は良好に透過させるコートが施されている。一方凹面ミラー56のミラー面56aには、変換光57は良好に反射させ、波長変換素子55の発する光58は透過させるコートが施されている。

【0040】したがって、変換光57の光はそれに対する高反射面となっているYAG結晶端面53aとミラー面56aとの間に閉じ込められてレーザ発振を引き起こし、レーザビームが発生する。このレーザビームは波長変換素子55により、波長が1/2の第2高調波58に変換され、凹面ミラー56からは主にこの第2高調波58が出射する。

【0041】上記のような装置において、特に波長が短いほど、また光パワー密度が高いほど、光学部材の表面で密封パッケージ内での不純物の堆積が顕著に生じる。このため、端面の反射率制御膜である、たとえば、YAG結晶53のコート膜53a、53bやエタロン54のコート膜54a、54b、または波長変換素子55のコート膜55a、55b、凹面ミラー56のコート膜56a、56bなどの最終膜として、TiO₂膜を用いることが可能である。特に、TiO₂膜は短波長の方が光触媒効果が大きく、先に述べたように汚染物の堆積は短波長ほど生じやすいので、非常に効果的に光学部材の汚染を防止できる。

【0042】また、TiO₂膜は、アナターゼ（鋭錐石）や、ルチル（金紅石）、ブルカイト（板チタン石）などの代表的な結晶系を持つが、一般的に知られているようにアナターゼ型の方がルチルに比較して光活性が高い。このため、TiO₂膜を成膜する際に、このアナタ

ーゼ結晶系をより多く含む膜の方が、効果的に汚染を除去できる。成膜方法によって最適条件は異なるが、傾向としては電子ビーム蒸着法や反応性電子ビーム蒸着、反応性イオンアシスト電子ビーム蒸着法や反応性RFスパッタリング、ECRスパッタリングのいずれの方法においても、被成膜物の温度が室温より高い方がアナターゼ結晶系が多く含まれるようになる。例えば半導体レーザ装置では、200℃を越えて250℃になると真空中でGaAs結晶中の砒素蒸発による欠陥が誘起されるため、200℃程度で成膜するとTiO₂膜の光活性を維持し、光学的にも良好な膜を得ることができる。

【0043】よって、本実施の形態による固体レーザ装置において、密封されたパッケージ内に残留する汚染物質をTiO₂膜により分解することができ、光通過端面に汚染物質が付着して出力を低下させることがないので、安定した出力を得ることができ、信頼性も向上させることができる。

【0044】なお、本発明は、上記2つの実施の形態による半導体レーザ装置および固体レーザ装置に限られるものではなく、コート膜が施された光学部材からなり密封される他の発光装置においても応用することができ、同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による半導体レーザ素子の密封ケースへの実装を示す図

【図2】第1の実施の形態である半導体レーザ素子を示す側面図

【図3】本発明による半導体レーザ素子の光出射端におけるAl₂O₃膜が1/4波長以下の場合のTiO₂膜厚に対する反射率の計算結果を示すグラフ

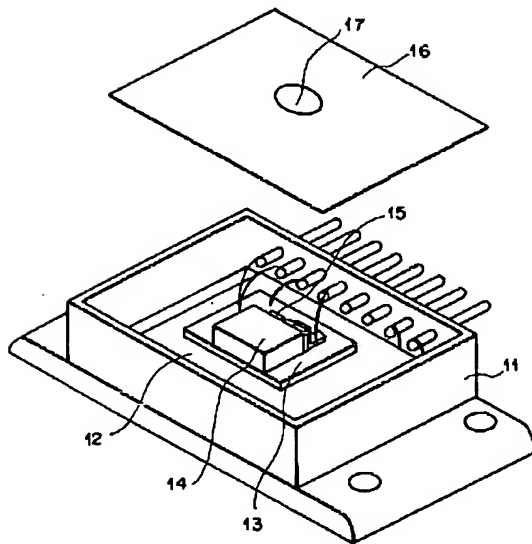
【図4】本発明による半導体レーザ素子の光出射端におけるAl₂O₃膜が1/4波長以上の場合のTiO₂膜厚に対する反射率の計算結果を示すグラフ

【図5】本発明の第2の実施の形態による半導体レーザ励起固体レーザ装置の構成を示す図

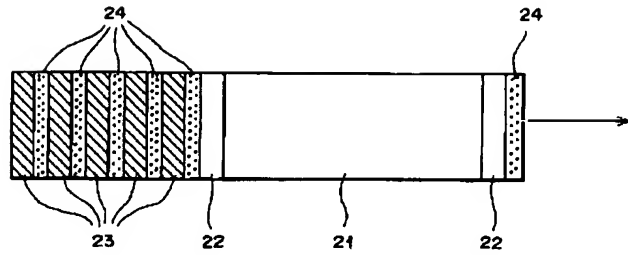
【符号の説明】

- 11 ケース
- 12 ベルチェ
- 13 熱伝導性基準板
- 14 ヘッダー
- 15 半導体レーザ素子
- 16 キャップ
- 22 Al₂O₃膜
- 23 SiO₂膜
- 24 TiO₂膜

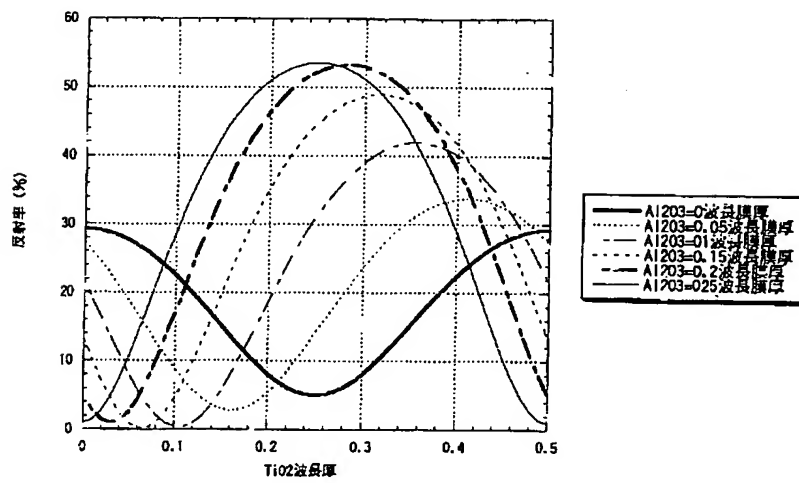
【図1】



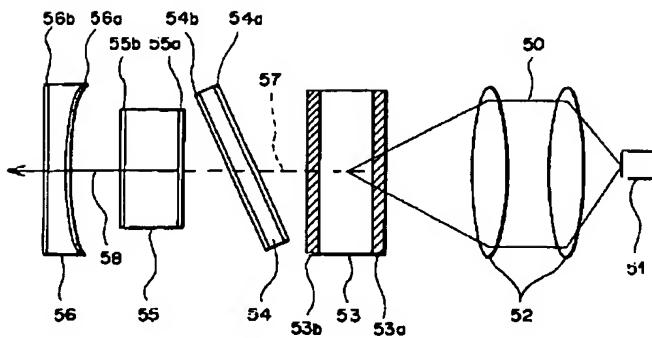
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

